

**WATER-BASED INK FOR INK-JET PRINTER**

**Patent number:** JP2005036029  
**Publication date:** 2005-02-10  
**Inventor:** INOUE HITOSHI; YAMAMOTO TOMOYA; TACHIBANA YUKIKO; OKAWA TAKAYUKI; MORIOKA JUNKO  
**Applicant:** CANON FINETECH INC  
**Classification:**  
- **international:** C09D11/00; B41J2/01; B41M5/00  
- **european:**  
**Application number:** JP20030197235 20030715  
**Priority number(s):** JP20030197235 20030715

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2005036029**

<P>PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-based ink of a colorant particle dispersed type having excellent image fastness such as water, light and gas resistances of prints and excellent preservation stability. <P>SOLUTION: The water-based ink for ink-jet printers comprises at least a water-insoluble colorant, a block copolymer having a polyvinyl ether structure containing at least one kind of hydrophilic segment containing an acidic group and at least one kind of hydrophobic segment, respectively water and an alkali. In the water-based ink, the amount of an alkali neutralizing the acidic group contained in the block copolymer is regulated within a specific range. <P>COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI

---

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-36029

(P2005-36029A)

(43) 公開日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

**C09D** 11/00  
**B41J** 2/01  
**B41M** 5/00

F I

**C09D** 11/00  
**B41M** 5/00  
**B41J** 3/04

テーマコード(参考)

**2C056**  
**2H086**  
**4J039**

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号  
(22) 出願日

特願2003-197235 (P2003-197235)  
平成15年7月15日 (2003.7.15)

(71) 出願人 000208743  
キヤノンファインテック株式会社  
茨城県水海道市坂手町 5540-11  
(74) 代理人 100077698  
弁理士 吉田 勝広  
(74) 代理人 100098707  
弁理士 近藤 利英子  
(72) 発明者 井上 均  
茨城県水海道市坂手町 5540-11 キ  
ヤノンファインテック株式会社内  
(72) 発明者 山本 智也  
茨城県水海道市坂手町 5540-11 キ  
ヤノンファインテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットプリンター用水性インク

## (57) 【要約】

【課題】印刷物の耐水性、耐光性、耐ガス性などの画像堅牢性が高い色材粒子分散型の、保存安定性に優れた水性インクを提供すること。

【解決手段】少なくとも水不溶性の着色剤と、酸性基を含む親水性セグメントおよび疎水性セグメントをそれぞれ少なくとも1種含有するポリビニルエーテル構造のブロック共重合体と、水と、アルカリとを含むインクジェットプリンター用水性インクにおいて、該ブロック共重合体に含まれる酸性基を中和するアルカリの量を特定の範囲にしたインクジェットプリンター用水性インク。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

少なくとも水不溶性の着色剤と、酸性基を含む親水性セグメントおよび疎水性セグメントをそれぞれ少なくとも1種含有するポリビニルエーテル構造のブロック共重合体と、水とアルカリとを含むインクジェットプリンター用水性インクにおいて、上記アルカリの含有量が、上記ブロック共重合体に含まれる酸性基が解離して生じるイオン性基の赤外線吸収強度が、該ブロック共重合体に過剰のアルカリを添加した時に生じる該イオン性基の赤外線吸収強度を100%とした場合、その赤外線吸収強度が80%以上になり、かつ該ブロック共重合体のイオン性基の赤外線吸収強度が100%となる最少のアルカリ量の2倍以下になる量であることを特徴とするインクジェットプリンター用水性インク。

**【請求項2】**

前記ブロック共重合体に含まれる酸性基が、カルボン酸基である請求項1に記載のインクジェットプリンター用水性インク。

**【請求項3】**

前記着色剤が、顔料である請求項1または2に記載のインクジェットプリンター用水性インク。

**【請求項4】**

前記着色剤が、水不溶性染料である請求項1または2に記載のインクジェットプリンター用水性インク。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はインクジェットプリンター用水性インクに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

コンピューターの普及に伴い広く利用されるようになっているインクジェットプリンター用のインクとしては、安全性などの面で水性インクが主流となっており、中でも水溶性染料を用いた水性インクは、発色性に優れることから最も普及している。しかし、前記水溶性染料を用いた水性インクは、染料が水溶性であるために形成される画像の耐水性に劣り、また、染料が分子状するために、光や、オゾンなどのガスによる画像の劣化が速いという問題がある。

**【0003】**

これらの問題を解決するために、色材が分子状ではなく、複数の分子が集合した形態をとる顔料などの不溶性色材を用いたインクが検討されている。これらの分散型のインクにより形成される画像は、耐水性、耐光性、耐ガス性などのいわゆる画像堅牢性において水溶性色素を用いたインクから形成される画像よりも優れているが、インクの保存安定性に難があり、色材の沈降やインク吐出口での目詰まり、色材の凝集による大粒径化に伴う色相の鮮鋭度低下といった問題を起こしやすい。

**【0004】**

そこで、不溶性色材の微粒子を水性媒質中に安定に分散させるために、これらの不溶性色材に付着しやすい部分と、水性媒質への親和性が高い部分とを含有するブロック共重合体を用いたインク（特許文献1参照）やグラフト共重合体を用いたインク（特許文献2参照）が提案されている。さらに、水に不溶性の油溶性染料を有機溶媒に溶解させた後にブロック共重合体と混合し、これに水を添加することで媒質を水性化して油溶性染料を微粒子として析出させる手法（特許文献3参照）も提案されている。

**【0005】**

これらのブロック共重合体には、親水性ブロックの親水性を高めるために、カルボン酸基などの酸性基が含まれている場合が多い。この酸性基が水性媒質中で解離してイオン性基となり、親水性を発現するのであるが、そのためには適度にアルカリを添加して酸性基を中和することが必要になる。この際、中和が不足すると酸性基が十分には解離せず、親水

性を発現できないため、色材を包含したブロック共重合体が水性媒質中に安定に分散できなくなる。逆に中和点を超えて過剰のアルカリが存在すると、インク中に過剰なイオンが溶存することになり、これが色材を包含したブロック共重合体粒子の静電的な反発力を弱めて、分散している粒子の凝集を促進することになる。

#### 【0006】

従って、上記の如き分散型インクにおいては、ブロック共重合体中の酸性基の中和度を制御することが極めて重要となるが、現状では実際の中和度が把握できおらず、計算上で酸性基と当量のアルカリを加えるなどの手法にとどまっている。しかし、ポリマー中の酸性基の挙動は複雑であり、添加したアルカリ量に見合った中和度に必ずしもなるわけではないため、望ましい中和度に制御するのは困難である。その結果、ポリマーの中和度が最適領域から外れる可能性が高くなり、分散体を長期間にわたって保存した場合や、50°Cや60°Cなどの高温で保存した場合の分散粒子の分散の不安定化を招きやすく、また、通常のインクジェットプリンターにおける使用時でも、分散粒子の粒子径の増大による色相の劣化や吐出口の目詰まりなどを引き起こすことになる。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平5-179183号公報

##### 【特許文献2】

特開平9-188732号公報

##### 【特許文献3】

特開2002-97395号公報

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記の状況に鑑み、本発明は、印刷物の耐水性、耐光性、耐ガス性などの画像堅牢性が高い色材粒子分散型の、保存安定性に優れたインクジェットプリンター用水性インクを提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達せられる。すなわち、本発明は、少なくとも水不溶性の着色剤と、酸性基を含む親水性セグメントおよび疎水性セグメントをそれぞれ少なくとも1種含有するポリビニルエーテル構造のブロック共重合体と、水とアルカリとを含むインクジェットプリンター用水性インクにおいて、上記アルカリの含有量が、上記ブロック共重合体に含まれる酸性基が解離して生じるイオン性基の赤外線吸収強度が、該ブロック共重合体に過剰のアルカリを添加した時に生じる該イオン性基の赤外線吸収強度を100%とした場合、その赤外線吸収強度が80%以上になり、かつ該ブロック共重合体のイオン性基の赤外線吸収強度が100%となる最少のアルカリ量の2倍以下になる量であることを特徴とするインクジェットプリンター用水性インクを提供する。

#### 【0010】

上記本発明においては、前記ブロック共重合体に含まれる酸性基が、カルボン酸基であること；および前記着色剤が、顔料または水不溶性染料であることが好ましい。

#### 【0011】

本発明においては、ブロック共重合体に含まれる酸性基の解離によって生じるイオン性基の赤外線吸収強度は、イオン性基の存在量を反映しており、中和の程度を示す有効な指標となる。すなわち、過剰のアルカリを添加した際には、ブロック共重合体中の酸性基は完全に中和されてほぼ100%解離している。これに対して、イオン性基の赤外線吸収強度が完全に中和した場合を100%とした場合、その赤外線吸収強度が80%より小さいアルカリ含有量の場合には、解離していない酸性基が多数存在することになり、ブロック共重合体の親水性が低下して、水性媒質中の色材微粒子の分散が不安定になる。

#### 【0012】

一方、完全に中和する（100%中和）のに必要な最小のアルカリ量の2倍を超えるアル

カリがインク中に含まれていると、イオン性基と同量以上のアルカリが余分に存在することになる。この場合は、液中のイオン強度の増加により、ブロック共重合体が色材を包含して形成する粒子間の静電的な反発力が弱くなつて、分散粒子の粒子同士の凝集が起つてやすくなる。

#### 【0013】

中和されてイオン性となつてゐる基の赤外線吸収強度が、完全に中和した場合(100%中和)の80%以上のアルカリ量で、アルカリ含有量が完全に中和するのに必要な最少量の2倍以下のアルカリ量である場合には、ブロック共重合体の酸性基の解離が十分で、かつアルカリに起因する余分なイオンも少ないため、分散安定性に優れた水性インクを得ることが可能になる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で使用するブロック共重合体は、インク中では色材微粒子を安定に分散させる分散剤として働き、インクが紙などの記録材に付与された後は、記録材に対して色材を定着させる作用を有するものである。本発明で使用するブロック共重合体は、それそれ少なくとも1種類の親水性ブロック(A, A')および疎水性ブロック(B, B')からなり、親水性ブロックの少なくとも1種類は酸性基を含有する共重合体である。

#### 【0015】

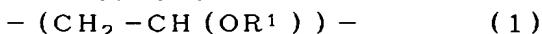
ブロック共重合体における各ブロックの配置は特に限定されないが、色材の分散性を高める観点からは親水性ブロックがポリマー鎖の末端にあるものが好ましい。例えば、AB型、ABA'型(AとA'は同じでも異なつてもよい)、AA'B型、BB'A型(BとB'は同じでも異なつてもよい)などが挙げられる。また、A、A'、B、B'はホモポリマー、またはコポリマーのブロックである。

#### 【0016】

本発明で使用する好ましいブロック共重合体は、ビニルエーテル系モノマーのホモポリマーまたはコポリマーからなる親水性ブロックと、ビニルエーテル系モノマーのホモポリマーまたはコポリマーからなる疎水性ブロックとを含み、親水性ブロックを構成するモノマーのうちの少なくとも1種は、酸性基を含有するブロック共重合体である。

#### 【0017】

これらのポリマーの基本骨格としては、例えば、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有することが好ましい。但し下記繰り返し単位の少なくとも一部はカルボン酸基の如き酸性基、または加水分解などによりカルボン酸基の如き酸性基を生じる基を有することが必要である。



上記の一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素、フェニル基、ビリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルビリジル基などのような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表す。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。R<sup>1</sup>の炭素数は1~18が好ましい。

#### 【0018】

また、R<sup>1</sup>は、 $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_p-\text{R}^4$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^4$ で表される基でもよい。この場合、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R<sup>4</sup>は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、またはシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素、フェニル基、ビリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルビリジル基などのような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基(芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい)を表わし、また、R<sup>4</sup>は、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$

$\text{CH}_3$ ) =  $\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-$   
C.O.R<sup>5</sup>を表し、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素  
、塩素、臭素などのハロゲン原子と置換されていてもよい。また、上記のR<sup>4</sup>の炭素数は  
3~18が好ましい。R<sup>5</sup>は水素原子またはアルキル基である。pは1~18が好ましく  
、mは1~36が好ましく、nは0または1であるのが好ましい。

## 【0019】

上記のR<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>において、アルキル基またはアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイルなどであり、シクロアルキル基またはシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどである。

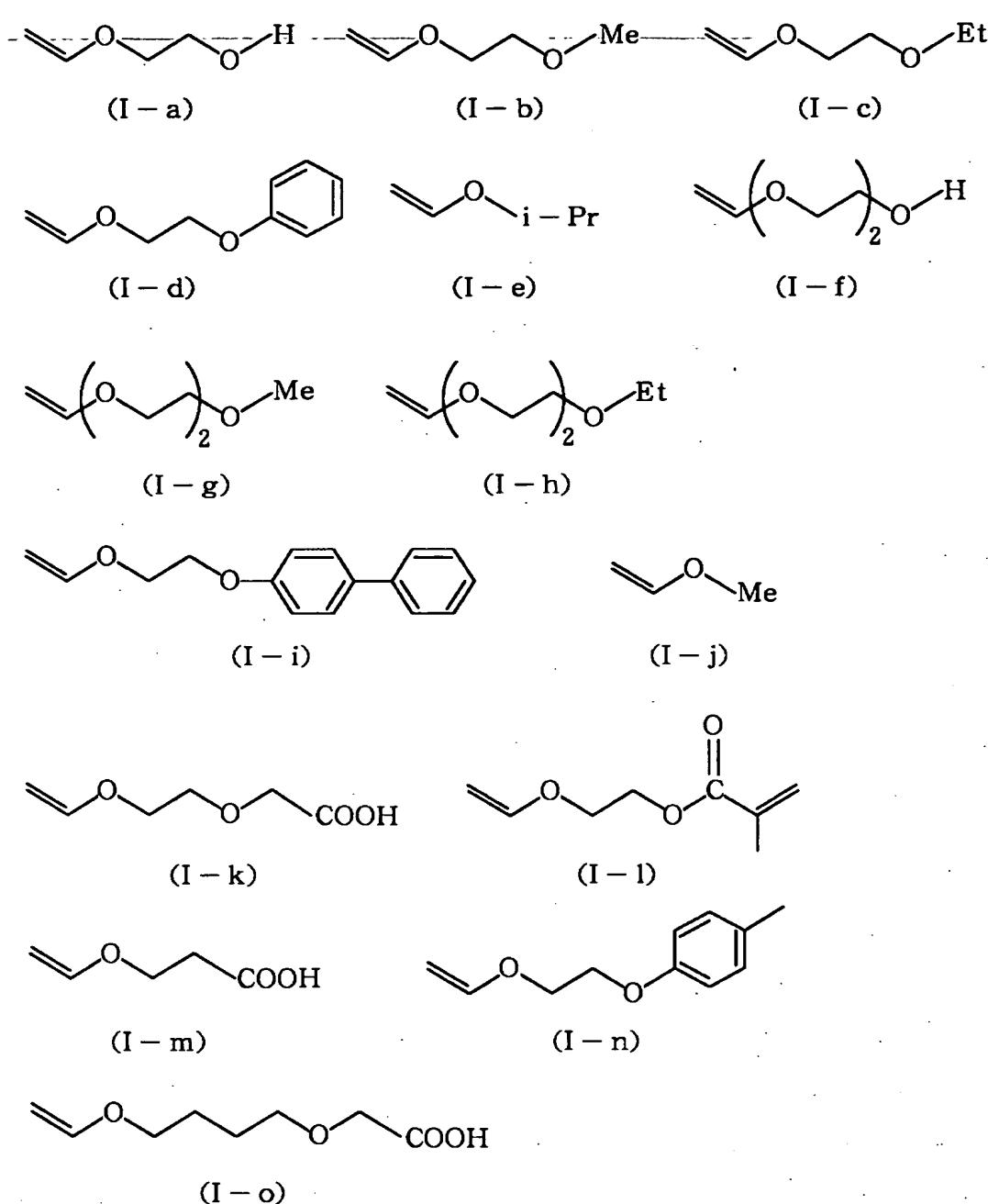
## 【0020】

下記に、上記で説明した一般式(1)で表される繰り返し単位を含むモノマー(I-a~I-o)およびポリマー(I I-a~I I-c)の構造の例を例示するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されるものではない。

## 【0021】

( 6 )

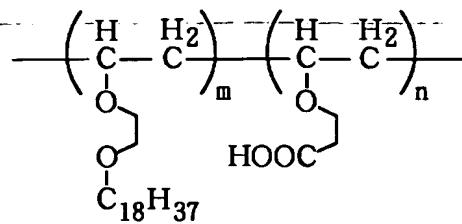
特開2005-36029(P2005-36029A)



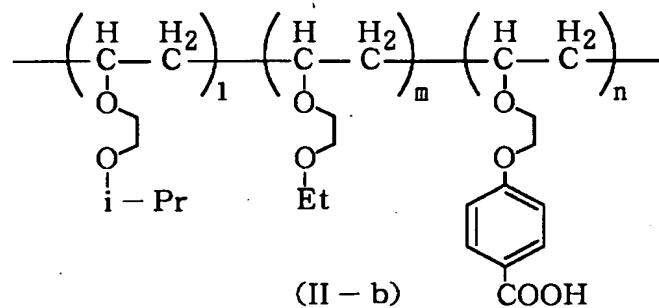
【0022】

(7)

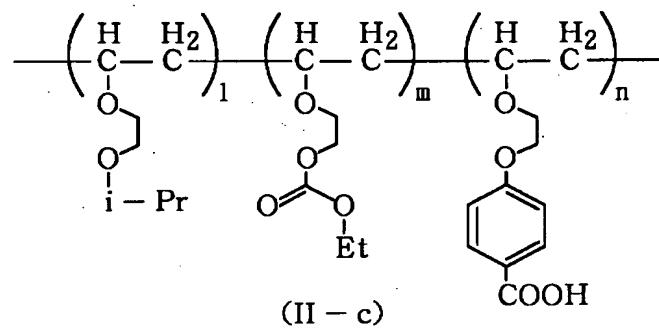
特開2005-36029(P2005-36029A)



(II-a)



(II-b)



(II-c)

## 【0023】

さらに、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数 [上記 (II-a) ~ (II-c) においては、m、n、1] は、それぞれ独立に、1~10,000であることが好ましい。また、その合計 [上記 (II-a) ~ (II-c) においては、m+n+1] が、10~20,000であることがより好ましい。また、数平均分子量で、500~20,000,000のものが好ましく、1,000~5,000,000のものがより好ましく、2,000~2,000,000のものが最も好ましい。また、これらのポリビニルエーテルは、それを他の高分子にグラフト結合させたものを使用してもよいし、他の繰り返し単位構造と共に重合されたものを使用してもよい。また、各ブロックともビニルエーテル系モノマーとそれ以外のモノマーとの共重合体も含まれる。

## 【0024】

ビニルエーテル系ポリマーのブロックを有する共重合体の合成方法は、特に限定されないが、青島らによるカチオンリビング重合 (特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報) などが好適に用いられる。カチオンリビング重合法を用いることにより長さ (分子量) を正確に揃えたホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラデーションポリマーなどの様々なポリマーを合成することができる。また、ポリビニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。

## 【0025】

本発明におけるこれらのブロック共重合体は、その中に含まれる酸性基をアルカリで中和した形で用いる。最終的に得られる水性インク中において、該インク中のアルカリ含有量が、ブロック共重合体の酸性基が解離して生じるイオン性基の赤外線吸収強度が、該ブロック共重合体を過剰なアルカリで完全に中和した際の該イオン性基の赤外線吸収強度を100%とした場合、その80%以上になり、かつ該イオン性基の赤外線吸収強度を上記100%にするのに最少のアルカリ添加量の2倍以下になるように、アルカリの添加量を調整する。使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどを用いることができるが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムが好ましい。

## 【0026】

本発明におけるこれらのブロック共重合体のインク全質量に占める割合は、0.001～40質量%、さらには0.01～20質量%が好ましい。ブロック共重合体の量が0.01質量%未満では得られる画像の耐擦過性などが低下し、一方、ブロック共重合体の量が40質量%を超えると、インクの粘性が高くなり、ノズルにおける目詰まりなどの吐出安定性の低下を引き起こす。

## 【0027】

本発明で用いる水不溶性色材としては、顔料、油溶性染料、分散染料、建染染料、あるいは何らかの処理によって水不溶化した直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応染料などの水溶性染料が挙げられる。具体的には以下のようなものであるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0028】

## (黒色顔料)

Raven760UItra、Raven1060UItra、Raven1080UItra、Raven1100UItra、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven2500UItra、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000UItralI、Raven1190UItralI(以上、コロンビア・カーボン社製)；Black Pearls L、MOGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1300、Monarch1400(以上、キャボット社製)；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black 550、Printex35、Printex45、Printex55、Printex85、Printex95、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V(以上、デグッサ社製)；No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA220、MA230(以上、三菱化学社製)；

## 【0029】

## (青色顔料)

C. I. ピグメント ブルー(以下「PB」と略す)-1、C. I. PB-2、C. I. PB-3、C. I. PB-15、C. I. PB-15:2、C. I. PB-15:3、C. I. PB-15:4、C. I. PB-16、C. I. PB-22、C. I. PB-60など；

## 【0030】

## (赤色顔料)

(9)

特開2005-36029(P2005-36029A)

C. I. ピグメント レッド(以下「PR」と略す)-5、C. I. PR-7、C. I. PR-12、C. I. PR-48、C. I. PR-48:1、C. I. PR-57、C. I. PR-112、C. I. PR-122、C. I. PR-123、C. I. PR-146、C. I. PR-168、C. I. PR-184、C. I. PR-202、C. I. PR-207など;

【0031】

(黄色顔料)

C. I. ピグメント イエロー(以下「PY」と略す)-12、C. I. PY-13、C. I. PY-14、C. I. PY-16、C. I. PY-17、C. I. PY-74、C. I. PY-83、C. I. PY-93、C. I. PY-95、C. I. PY-97、C. I. PY-98、C. I. PY-114、C. I. PY-128、C. I. PY-129、C. I. PY-151、C. I. PY-154など;

【0032】

(黄色油溶性染料)

C. I. ソルベント イエロー(以下「SY」と略す)-1、C. I. SY-2、C. I. SY-3、C. I. SY-13、C. I. SY-19、C. I. SY-21、C. I. SY-22、C. I. SY-29、C. I. SY-36、C. I. SY-37、C. I. SY-38、C. I. SY-39、C. I. SY-40、C. I. SY-43、C. I. SY-44、C. I. SY-45、C. I. SY-47、C. I. SY-62、C. I. SY-63、C. I. SY-71、C. I. SY-76、C. I. SY-81、C. I. SY-85、C. I. SY-86など;

【0033】

(赤色油溶性染料)

C. I. ソルベント レッド(以下「SR」と略す)-35、C. I. SR-36、C. I. SR-37、C. I. SR-38、C. I. SR-39、C. I. SR-40、C. I. SR-58、C. I. SR-60、C. I. SR-65、C. I. SR-69、C. I. SR-81、C. I. SR-86、C. I. SR-89、C. I. SR-92、C. I. SR-97、C. I. SR-99、C. I. SR-100、C. I. SR-109、C. I. SR-118、C. I. SR-119、C. I. SR-122など;

【0034】

(青色油溶性染料)

C. I. ソルベント ブルー(以下「SB」と略す)-14、C. I. SB-24、C. I. SB-26、C. I. SB-34、C. I. SB-37、C. I. SB-39、C. I. SB-42、C. I. SB-43、C. I. SB-44、C. I. SB-45、C. I. SB-48、C. I. SB-52、C. I. SB-53、C. I. SB-55、C. I. SB-59、C. I. SB-67など;

【0035】

(黒色油溶性染料)

C. I. ソルベント ブラック(以下「SBk」と略す)-5、C. I. SBk-8、C. I. SBk-14、C. I. SBk-17、C. I. SBk-19、C. I. SBk-20、C. I. SBk-22、C. I. SBk-24、C. I. SBk-26、C. I. SBk-28、C. I. SBk-43など;

【0036】

(分散染料)

C. I. ディスパース イエロー-88、C. I. ディスパース レッド-349、C. I. ディスパース ブルー-160、C. I. ディスパース ブラック-1など;

【0037】

(黄色建染染料)

C. I. バット イエロー(以下「VY」と略す)-2、C. I. VY-4、C. I. VY-10、C. I. VY-20、C. I. VY-33など;

## 【0038】

(橙色建染染料)

C. I. バット オレンジ(以下「VO」と略す)-1、C. I. VO-2、C. I. VO-3、C. I. 可溶化VO-3、C. I. VO-5、C. I. VO-7、C. I. VO-9、C. I. VO-13、C. I. VO-15など;

## 【0039】

(赤色建染染料)

C. I. バット レッド(以下「VR」と略す)-1、C. I. VR-2、C. I. VR-10、C. I. VR-13、C. I. VR-15、C. I. VR-16、C. I. VR-61など;

## 【0040】

(紫色建染染料)

C. I. バット バイオレット(以下「VV」と略す)-1、C. I. VV-2、C. I. VV-9、C. I. VV-13、C. I. VV-21など;

## 【0041】

(青色建染染料)

C. I. バット ブルー(以下「VB」と略す)-1、C. I. 可溶化VB-1、C. I. VB-3、C. I. VB-4、C. I. VB-5、C. I. 可溶化VB-5、C. I. VB-6、C. I. VB-8、C. I. VB-12、C. I. VB-14、C. I. VB-18、C. I. VB-19、C. I. VB-20、C. I. VB-29、C. I. VB-35、C. I. VB-41など;

## 【0042】

(緑色建染染料)

C. I. バット グリーン(以下「VG」と略す)-1、C. I. VG-2、C. I. VG-3、C. I. VG-4、C. I. VG-8、C. I. VG-9など;

## 【0043】

(褐色建染染料)

C. I. バット ブラウン(以下「VBr」と略す)-1、C. I. VBr-3、C. I. VBr-25、C. I. VBr-44、C. I. VBr-46など;

## 【0044】

(黒色建染染料)

C. I. バット ブラック(以下「VBk」と略す)-1、C. I. VBk-8、C. I. VBk-9、C. I. VBk-13、C. I. VBk-14、C. I. VBk-20、C. I. VBk-25、C. I. VBk-27、C. I. VBk-29、C. I. VBk-36、C. I. VBk-56、C. I. VBk-57、C. I. VBk-59、C. I. VBk-60など;

## 【0045】

(黒色直接染料)

C. I. ダイレクト ブラック(以下「DBk」と略す)-17、C. I. DBk-19、C. I. DBk-22、C. I. DBk-32、C. I. DBk-38、C. I. DBk-51、C. I. DBk-62、C. I. DBk-71、C. I. DBk-108、C. I. DBk-146、C. I. DBk-154など;

## 【0046】

(黄色直接染料)

C. I. ダイレクト イエロー(以下「DY」と略す)-12、C. I. DY-24、C. I. DY-26、C. I. DY-44、C. I. DY-86、C. I. DY-87、C. I. DY-98、C. I. DY-100、C. I. DY-130、C. I. DY-142など;

## 【0047】

(赤色直接染料)

C. I. ダイレクト レッド(以下「DR」と略す)-1、C. I. DR-4、C. I. DR-13、C. I. DR-17、C. I. DR-23、C. I. DR-28、C. I. DR-31、C. I. DR-62、C. I. DR-79、C. I. DR-81、C. I. DR-83、C. I. DR-89、C. I. DR-227、C. I. DR-240、C. I. DR-242、C. I. DR-243など;

## 【0048】

(青色直接染料)

C. I. ダイレクト ブルー(以下「DB」と略す)-6、C. I. DB-22、C. I. DB-25、C. I. DB-71、C. I. DB-78、C. I. DB-86、C. I. DB-90、C. I. DB-106、C. I. DB-199など;

## 【0049】

(橙色直接染料)

C. I. ダイレクト オレンジ(以下「DO」と略す)-34、C. I. DO-39、C. I. DO-44、C. I. DO-46、C. I. DO-60など;

## 【0050】

(その他の色の直接染料)

C. I. ダイレクト バイオレット-47、C. I. ダイレクト バイオレット-48など; C. I. ダイレクト ブラウン-109、C. I. ダイレクト グリーン-59など;

## 【0051】

(黒色酸性染料)

C. I. アシッド ブラック(以下「ABk」と略す)-2、C. I. ABk-7、C. I. ABk-24、C. I. ABk-26、C. I. ABk-31、C. I. ABk-52、C. I. ABk-63、C. I. ABk-112、C. I. ABk-118、C. I. ABk-168、C. I. ABk-172、C. I. ABk-208など;

## 【0052】

(黄色酸性染料)

C. I. アシッド イエロー(以下「AY」と略す)-11、C. I. AY-17、C. I. AY-23、C. I. AY-25、C. I. AY-29、C. I. AY-42、C. I. AY-49、C. I. AY-61、C. I. AY-71など;

## 【0053】

(赤色酸性染料)

C. I. アシッド レッド(以下「AR」と略す)-1、C. I. AR-6、C. I. AR-8、C. I. AR-32、C. I. AR-37、C. I. AR-51、C. I. AR-52、C. I. AR-80、C. I. AR-85、C. I. AR-87、C. I. AR-92、C. I. AR-94、C. I. AR-115、C. I. AR-180、C. I. AR-254、C. I. AR-256、C. I. AR-289、C. I. AR-315、C. I. AR-317など;

## 【0054】

(青色酸性染料)

C. I. アシッド ブルー(以下「AB」と略す)-9、C. I. AB-22、C. I. AB-40、C. I. AB-59、C. I. AB-93、C. I. AB-102、C. I. AB-104、C. I. AB-113、C. I. AB-117、C. I. AB-120、C. I. AB-167、C. I. AB-229、C. I. AB-234、C. I. AB-254など;

## 【0055】

(その他の色の酸性染料)

C. I. アシッド オレンジ-7、C. I. アシッド オレンジ-19、C. I. アシッド バイオレット-49など;

## 【0056】

## (黒色、赤色塩基性染料)

C. I. ベーシック ブラック-2など; C. I. ベーシック レッド(以下「BR」)と略す)-1、C. I. BR-2、C. I. BR-9、C. I. BR-12、C. I. BR-13、C. I. BR-14、C. I. BR-27など;

## 【0057】

## (青色酸性染料)

C. I. ベーシック ブルー(以下「BB」と略す)-1、C. I. BB-3、C. I. BB-5、C. I. BB-7、C. I. BB-9、C. I. BB-24、C. I. BB-25、C. I. BB-26、C. I. BB-28、C. I. BB-29など;

## 【0058】

## (その他の色の酸性染料)

C. I. ベーシック バイオレット-7、C. I. ベーシック バイオレット-14、C. I. ベーシック バイオレット-27など; C. I. フード ブラック-1、C. I. フード ブラック-2など;

## 【0059】

## (黒色反応染料)

C. I. リアクティブ ブラック(以下「RBk」と略す)-1、C. I. RBk-5、C. I. RBk-8、C. I. RBk-13、C. I. RBk-14、C. I. RBk-23、C. I. RBk-31、C. I. RBk-34、C. I. RBk-39など;

## 【0060】

## (黄色反応染料)

C. I. リアクティブ イエロー(以下「RY」と略す)-2、C. I. RY-3、C. I. RY-13、C. I. RY-15、C. I. RY-17、C. I. RY-18、C. I. RY-23、C. I. RY-24、C. I. RY-37、C. I. RY-42、C. I. RY-57、C. I. RY-58、C. I. RY-64、C. I. RY-75、C. I. RY-76、C. I. RY-77、C. I. RY-79、C. I. RY-81、C. I. RY-84、C. I. RY-85、C. I. RY-87、C. I. RY-88、C. I. RY-91、C. I. RY-92、C. I. RY-93、C. I. RY-95、C. I. RY-102、C. I. RY-111、C. I. RY-115、C. I. RY-116、C. I. RY-130、C. I. RY-131、C. I. RY-132、C. I. RY-133、C. I. RY-135、C. I. RY-137、C. I. RY-139、C. I. RY-140、C. I. RY-142、C. I. RY-143、C. I. RY-144、C. I. RY-145、C. I. RY-146、C. I. RY-147、C. I. RY-148、C. I. RY-151、C. I. RY-162、C. I. RY-163など;

## 【0061】

## (赤色反応染料)

C. I. リアクティブ レッド(以下「RR」と略す)-3、C. I. RR-13、C. I. RR-16、C. I. RR-21、C. I. RR-22、C. I. RR-23、C. I. RR-24、C. I. RR-29、C. I. RR-31、C. I. RR-33、C. I. RR-35、C. I. RR-45、C. I. RR-49、C. I. RR-55、C. I. RR-63、C. I. RR-85、C. I. RR-106、C. I. RR-109、C. I. RR-111、C. I. RR-112、C. I. RR-113、C. I. RR-114、C. I. RR-118、C. I. RR-126、C. I. RR-128、C. I. RR-130、C. I. RR-131、C. I. RR-141、C. I. RR-151、C. I. RR-170、C. I. RR-171、C. I. RR-174、C. I. RR-176、C. I. RR-177、C. I. RR-183、C. I. RR-184、C. I. RR-186、C. I. RR-187、C. I. RR-188、C. I. RR-190、C. I. RR-193、C. I. RR-194、C. I. RR-195、C. I. RR-196、C. I. RR-200、C. I. RR-201、C. I. RR-202、C.

I. RR-204、C. I. RR-206、C. I. RR-218、C. I. RR-221など;

【0062】

(青色反応染料)

C. I. リアクティブ ブルー(以下「RB」と略す)-2、C. I. RB-3、C. I. RB-5、C. I. RB-8、C. I. RB-10、C. I. RB-13、C. I. RB-14、C. I. RB-15、C. I. RB-18、C. I. RB-19、C. I. RB-21、C. I. RB-25、C. I. RB-27、C. I. RB-28、C. I. RB-38、C. I. RB-39、C. I. RB-40、C. I. RB-41、C. I. RB-49、C. I. RB-52、C. I. RB-63、C. I. RB-71、C. I. RB-72、C. I. RB-74、C. I. RB-75、C. I. RB-77、C. I. RB-78、C. I. RB-79、C. I. RB-89、C. I. RB-100、C. I. RB-101、C. I. RB-104、C. I. RB-105、C. I. RB-119、C. I. RB-122、C. I. RB-147、C. I. RB-158、C. I. RB-160、C. I. RB-162、C. I. RB-166、C. I. RB-169、C. I. RB-170、C. I. RB-171、C. I. RB-172、C. I. RB-173、C. I. RB-174、C. I. RB-176、C. I. RB-179、C. I. RB-184、C. I. RB-190、C. I. RB-191、C. I. RB-194、C. I. RB-195、C. I. RB-198、C. I. RB-204、C. I. RB-211、C. I. RB-216、C. I. RB-217など;

【0063】

(橙色反応染料)

C. I. リアクティブ オレンジ(以下「RO」と略す)-5、C. I. RO-7、C. I. RO-11、C. I. RO-12、C. I. RO-13、C. I. RO-15、C. I. RO-16、C. I. RO-35、C. I. RO-45、C. I. RO-46、C. I. RO-56、C. I. RO-62、C. I. RO-70、C. I. RO-72、C. I. RO-74、C. I. RO-82、C. I. RO-84、C. I. RO-87、C. I. RO-91、C. I. RO-92、C. I. RO-93、C. I. RO-95、C. I. RO-97、C. I. RO-99など;

【0064】

(橙色反応染料)

C. I. リアクティブ バイオレット(以下「RV」と略す)-1、C. I. RV-4、C. I. RV-5、C. I. RV-6、C. I. RV-22、C. I. RV-24、C. I. RV-33、C. I. RV-36、C. I. RV-38など;

【0065】

(緑色反応染料)

C. I. リアクティブ グリーン(以下「RG」と略す)-5、C. I. RG-8、C. I. RG-12、C. I. RG-15、C. I. RG-19、C. I. RG-23など;

【0066】

(褐色反応染料)

C. I. リアクティブ ブラウン(以下「RBr」と略す)-2、C. I. RBr-7、C. I. RBr-8、C. I. RBr-9、C. I. RBr-11、C. I. RBr-16、C. I. RBr-17、C. I. RBr-18、C. I. RBr-21、C. I. RBr-24、C. I. RBr-26、C. I. RBr-31、C. I. RBr-32、C. I. RBr-33など。

【0067】

これらの色材のインク全質量に占める割合は0.1~20質量%、さらには1~10質量%であることが好ましい。色材の量が0.1質量%未満では印字画像に十分な濃度が得られず、色材の量が20質量%を超えると、画像濃度が大きく増加する反面、ノズルにおける目詰まりなどの吐出安定性の低下を招く。

## 【0068】

本発明の水性インクの主な液媒質は水であるが、その他の水溶性の有機物を含んでもよい。これらの有機物は、本発明のインクをインクジェットプリンターで使用した際に、ノズル部分での乾燥によるインクの固化を防止する働きをするもので、具体的には、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、チオジグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、ポリエチレングリコールなどのジオール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル類；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；ジメチルスルホキシド、ジアセトンアルコール、グリセリンモノアリルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、アーブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、ウレア、 $\beta$ -ジヒドロキシエチルウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、フェノキシエタノールなどが挙げられる。

## 【0069】

このような物質は、水溶性であれば固体でも液体でもよい。また、水が蒸発するような条件下でもインク中に残留することが要求されるので、沸点が水よりも高いことが望ましく、120°C以上であることが望ましいが、ブロック共重合体との相互作用があるために単独の場合よりも蒸発しにくくなることから、必ずしも高沸点物質には限定されない。

## 【0070】

これらの有機物は単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらの有機物のインク中に占める割合としては、インク全質量に対して5~50質量%、好みくは10~30質量%である。なお、本発明のインクには、前記成分以外にも、例えば、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤などの各種添加剤を加えてよい。

## 【0071】

本発明におけるインクは、色材とブロック共重合体とを所定の液体媒質中に添加し、超音波印加やビーズミル、ボールミルなどの分散機を用いた分散処理を施すことによって製造できる。

## 【0072】

本発明のインクは、インクにエネルギーを与えて飛翔させて記録するインクジェット記録方法に好適に用いることができる。エネルギーとしては熱エネルギーや力学的エネルギーを用いることができるが、特に熱エネルギーを用いる方法が好ましい。

## 【0073】

本発明のインクを用いるインクジェット記録用のプリンターとしては、A4サイズ紙を主に用いる一般家庭用のプリンターや、名刺やカードを印刷対象とするプリンター、あるいは業務用の大型プリンターなどが挙げられるが、特に高い画像堅牢性が求められ、多量のインクを使用する大型機に好適に用いられる。

## 【0074】

本発明のインクで記録する記録材としては、特別なコーティングを施していない普通紙、少なくとも一方の面にインクを受容する層をコーティングした、いわゆるインクジェット専用紙、ハガキや名刺用紙、ラベル用紙、ダンボール紙、インクジェット用フィルムなど

が挙げられる。

【0075】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によってなんら制限されるものではない。なお、文中「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0076】

(1) ABCトリブロック共重合体の合成(ポリマー1) :

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250°Cで加熱して吸着水を除去した。系を室温に戻した後、1-イソブチルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、およびトルエン11ミリリットルを加え、系内温度が0°Cになったところで、エチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、トリブロック共重合体のA成分を合成した。

【0077】

分子量を時分割にゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー(GPC、東ソー社製HLC-8220)を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、B成分である2-メトキシエチルビニルエーテル12ミリモルを添加することで合成を行い、上記と同様にGPCを用いてモニタリングしてB成分の重合の完了を確認した。次いでC成分である4-[2-ビニルオキシエトキシ]安息香酸エチル10ミリモルを添加して合成を行い、重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。

【0078】

得られたトリブロック共重合体の同定には、核磁気共鳴吸収測定装置(NMR、ブルカーバイオスピン社製DPX400)およびGPCを用い、いずれも目的物質が合成できていることを示す結果を得た。得られたトリブロック共重合体の数平均分子量(Mn)は標準ポリスチレン換算で30,000、分子量分布の程度を示す重量平均分子量(Mw)/数平均分子量比(Mw/Mn)は1.3であった。

【0079】

このトリブロック共重合体のC成分のエステル部分は5倍当量の水酸化ナトリウム水溶液とメタノール混合溶媒中で加水分解し、溶媒を留去し、カルボン酸型のポリマーを得た。

【0080】

(2) ABジブロック共重合体の合成(ポリマー2) :

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下250°Cで加熱して吸着水を除去した。系を室温に戻した後、イソブチルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、およびトルエン11ミリリットルを加え、系内温度が0°Cになったところで、エチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、ジブロック共重合体のA成分を合成した。

【0081】

上記A成分の分子量を時分割にゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー(GPC、東ソー社製HLC-8220)を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、B成分である2-(エトキシカルボニル)エチルビニルエーテル10ミリモルを添加して合成を行い、重合反応の停止は、系内に0.3%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行なった。得られたジブロック共重合体の同定には、核磁気共鳴吸収測定装置(NMR、ブルカーバイオスピン社製DPX400)およびGPCを用い、いずれも目的物質が合成できていることを示す結果を得た。得られたジブロック共重合体の数平均分子量(Mn)は標準ポリスチレン換算で25,000、分子量分布の程度を示す重量平均分子量(Mw)/数平均分子量比(Mw/Mn)は1.3であった。

【0082】

このジブロック共重合体のC成分のエステル部分は5倍当量の水酸化ナトリウム水溶液と

メタノール混合溶媒中で加水分解し、溶媒を留去し、カルボン酸型のポリマーを得た。

【0.0.8.3】

(3) ブロック共重合体の中和度の測定：

上記2種類のブロック共重合体をテトラヒドロフランに2%の濃度に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を添加した後、その溶液をフッ化カルシウム単結晶板上に一滴落として乾燥させ、赤外線吸収測定装置（日本分光社製FT/IR 5300）にて赤外線吸収スペクトルを測定した。上記2種類のブロック共重合体にはいずれも $1547\text{ cm}^{-1}$ にカルボン酸イオンの吸収が観測された。

【0084】

なお、カルボン酸イオンの赤外線吸収強度の比較は、アルカリ添加によっても変化しない $1119\text{ cm}^{-1}$ のエーテル基の赤外線吸収強度を基準とした相対強度で行なった。また、完全に中和した際のカルボン酸イオンの赤外線相対吸収強度を100%として、それにに対する各試料のカルボン酸イオンの相対吸収強度を、その試料の中和度として定義した。

【0085】

(4) インクの作製：

前記トリプロック共重合体、またはジプロック共重合体1部を0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液で中和し、色材の1部と共にN,N-ジメチルホルムアミド19部に加えた。この液に、先の水酸化ナトリウム水溶液と合わせて水が20部となるように水を添加した後にロータリーエバボレーターによりN,N-ジメチルホルムアミドを除去し、ジエチレングリコール2部、グリセリン2部を添加して水性インクを得た。調製したインクは表1の通りである。

【0086】

表1

	ポリマー	色材	アルカリ量*	中和度(%)
インク1	1	C.I.ソルベントブルー44	0.5	80
インク2	1	C.I.ソルベントブルー44	1	100
インク3	1	C.I.ソルベントブルー44	1.25	100
インク4	1	C.I.ソルベントブルー44	1.5	100
インク5	1	C.I.ソルベントブルー44	2	100
インク6	1	C.I.ソルベントイエロー21	0.5	80
インク7	1	C.I.ソルベントイエロー21	1	100
インク8	1	C.I.ソルベントイエロー21	1.25	100
インク9	1	C.I.ソルベントイエロー21	2	100
インク10	1	カーボンブラックMA8	0.5	80
インク11	1	カーボンブラックMA8	1	100
インク12	1	カーボンブラックMA8	1.25	100
インク13	1	カーボンブラックMA8	2	100
インク14	2	C.I.ソルベントブルー44	0.5	80
インク15	1	C.I.ソルベントブルー44	0.25	65
インク16	1	C.I.ソルベントブルー44	2.25	100
インク17	1	C.I.ソルベントブルー44	2.5	100
インク18	1	C.I.ソルベントイエロー21	0.25	65
インク19	1	C.I.ソルベントイエロー21	2.5	100
インク20	1	カーボンブラックMA8	0.25	65
インク21	1	カーボンブラックMA8	0.125	30
インク22	1	カーボンブラックMA8	2.25	100
インク23	1	カーボンブラックMA8	2.5	100
インク24	2	C.I.ソルベントブルー44	0.33	70
インク25	2	C.I.ソルベントブルー44	2.5	100

\*中和度100%にするのに必要な最小のアルカリ量を1とした場合の実際のアルカリ添加量

【0087】

(評価)

表1に記載の水性インク1～25を60℃で4週間静置し、色材の粒子径を動的光散乱法により測定した。その結果、図1に示すように、ビニルエーテル系のブロック共重合体を用いたインクは分散安定性が高いが、特に中和度およびアルカリ添加量が本発明の範囲に

あるときに、より安定な分散が可能になることがわかる。

【0088】

【発明の効果】

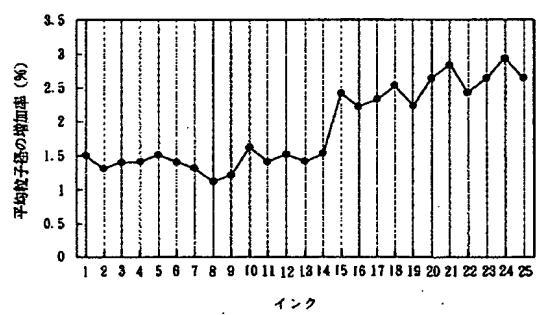
以上のように、本発明によれば、印刷物の耐水性、耐光性、耐ガス性などの画像堅牢性が高い色材粒子分散型のインクにおいて、保存安定性に優れた水性インクを得ることができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクの高温保存による粒子径の増加率を示す図。

【図1】



(72)発明者 橋 由紀子

茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内

(72)発明者 大川 隆行

茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内

(72)発明者 森岡 淳子

茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA55 BA56 BA59 BA60

4J039 AD06 AD17 BE01 BE02 BE07 BE12 CA03 EA38 EA44 EA46

EA48 GA24